

PREPARATION OF IMPACT-RESISTANT RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP7292205
Publication date: 1995-11-07
Inventor(s): KISHIMOTO AKIHIKO; others: 03
Applicant(s): TORAY IND INC
Requested Patent: JP7292205
Application Number: JP19940091879 19940428
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L51/04 ; C08L25/04 ; C08L55/02
EC Classification:
Equivalents: JP3109378B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a resin composition excellent in color tone and mechanical strength, by producing a copolymer free from any rubber components by a continuous block polymerization method, and adding and mixing a graft copolymer containing a rubber component into the copolymer in a molten state.

CONSTITUTION: A resin composition is obtained by adding and mixing 90 to 5 pts.wt. of a graft copolymer (B) into 10 to 95 pts.wt. of a copolymer (A), which is in a molten state in the process of its preparation by continuous block polymerization, continuously, for example, by an extruder. The copolymer (A) is obtained by continuous block polymerization of a monomer mixture of 20 to 100wt.% styrene, 0 to 60wt.% acrylonitrile, 0 to 80wt.% of a (meth)acrylate monomer, and 0 to 60wt.% other vinyl monomer. The graft copolymer (B) is obtained by graft polymerization of 95 to 20wt.% of a monomer mixture made up of 10 to 100wt.% styrene, 0 to 50wt.% acrylonitrile, 0 to 80wt.% of an acrylate monomer, and 0 to 60wt.% other vinyl monomer in the presence of 5 to 80 pts.wt. of a diene rubber, followed by dehydration and drying.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-292205

(43)公開日 平成7年(1995)11月7日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 L 51/04
25/04
LDY
55/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全10頁)

(21)出願番号

特願平6-91879

(22)出願日

平成6年(1994)4月28日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 岸本 彰彦

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 後藤 栄三

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
東レ株式会社東京事業場内

(72)発明者 門井 晶

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐衝撃性樹脂組成物の製造方法

(57)【要約】

【目的】色調および耐衝撃性と剛性との物性のバランス
などに優れた耐衝撃性樹脂組成物が得られ、かつ排水処
理の大幅な減少を可能にする。

【構成】ゴム成分を含まない樹脂を連続塊状重合法で製
造し、脱モノマー工程の後半、樹脂が溶融状態にある時
点でゴム成分を含有するグラフト共重合体を添加、混合
して、耐衝撃性樹脂組成物を製造する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ビニル系単量体20～100重量%、シアノ化ビニル系単量体0～60重量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体0～80重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体0～60重量%からなる単量体混合物を連続塊状重合せしめるプロセス中の溶融状態の共重合体(A)10～95重量部にたいして、ゴム状重合体5～80重量部の存在下に芳香族ビニル系単量体10～100重量%、シアノ化ビニル系単量体0～50重量%および(メタ)アクリル酸エステル系単量体0～80重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体0～60重量%からなる単量体混合物95～20重量部をグラフト重合し、予め脱水乾燥されたグラフト共重合体(B)90～5重量部を連続的に添加して混合することを特徴とする耐衝撃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】 残存モノマー量が10重量%以下の共重合体(A)にグラフト共重合体(B)を連続的に添加する請求項1記載の耐衝撃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】 共重合体(A)の連続塊状重合の脱モノマー工程もしくは脱モノマー工程以降で残存モノマー量が10重量%以下になった共重合体(A)にグラフト共重合体(B)を添加する請求項1記載の耐衝撃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 グラフト共重合体(B)を半溶融もしくは溶融状態で添加する請求項1記載の耐衝撃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】 グラフト共重合体(B)のゴム状重合体がジエン系ゴムである請求項1記載の耐衝撃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】 共重合体(A)がスチレンーアクリロニトリル共重合体であり、グラフト共重合体(B)がゴム状重合体にスチレンーアクリロニトリルをグラフト共重合させたグラフト共重合体である請求項1記載の耐衝撃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】 共重合体(A)の連続塊状重合の脱モノマー工程がペント付きの単軸または二軸の押出機であり、グラフト共重合体(B)の連続添加装置が共重合体(A)の脱モノマー押出機に接続した単軸または二軸の押出機である請求項1記載の耐衝撃性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐衝撃性樹脂組成物の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、色調および耐衝撃性と剛性との物性バランスなどに優れた耐衝撃性樹脂組成物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ABSおよびハイインパクトポリスチレンに代表されるゴム成分を配合した耐衝撃性樹脂は、各

種物性と成形加工性とのバランスに優れた樹脂であり、自動車部品、電気機器部品および事務機器部品などの広範囲な用途で使用されている。

【0003】これらのゴム成分配合耐衝撃性樹脂は、十分な機械的物性を発現させるためにはゴム成分にグラフト重合をさせる必要があり、製造方法としては従来乳化グラフト重合でおこなわれていた。しかし、乳化重合法は工程が多く、かつ副原料が多いためコスト高になり、しかも排水処理が必要になるなどの問題を有する。したがって、かかる乳化重合の問題点を少なくするために、乳化グラフト重合した高ゴム含有重合体とゴムを含まない懸濁重合により得られた重合体を溶融ブレンドする方法が開発されてきた(高分子学会編「ABS樹脂」)。さらには、近年直接ゴムを含んだ耐衝撃性樹脂を連続塊状重合するプロセスも実用化されている(例えば、特公昭47-14136号公報、特公昭49-26711号公報、化学工学53(6)423～426(1989)など)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、乳化グラフト重合した高ゴム含有重合体とゴムを含まない連続塊状重合法あるいは懸濁重合により得られた重合体を各々単離重合体として得た後、溶融ブレンドする方法は、比較的スムーズに物性をコントロールできる利点を有しているが、溶融ブレンド時に熱履歴をさらに受けるため色調が十分でなく、耐衝撃性と剛性との物性バランスが十分でないという欠点がある。一方、直接ゴムを含んだ耐衝撃性樹脂を連続塊状重合法により製造する方法は、工程および副原料が少なく、また排水処理が不要であるという点で最も優れるが、塊状重合におけるグラフト重合反応の制御が難しく、またゴム成分が熱履歴をより多く受けたため色調がよくないという欠点がある。さらに耐衝撃性等の物性面で必ずしも満足できるものではない。また、ゴム成分が多くなるとゴムの劣化物が装置内に滞留したり、またそれが剥離したりする等の製造上・品質上の問題点が生じるという欠点も有している。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、色調および耐衝撃性と剛性との物性バランスなどに優れた耐衝撃性樹脂組成物の製造方法を銳意検討した結果、本発明に至った。すなわち本発明は、芳香族ビニル系単量体20～100重量%、シアノ化ビニル系単量体0～60重量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体0～80重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル系単量体0～60重量%からなる単量体混合物を連続塊状重合せしめるプロセス中の溶融状態の共重合体(A)10～95重量部にたいして、ゴム状重合体5～80重量部の存在下に芳香族ビニル系単量体10～100重量%、シアノ化ビニル系単量体0～50重量%および(メタ)アクリル酸エステル系単量体0～80重量%およびこれらと

共重合可能な他のビニル系単量体0~60重量%からなる単量体混合物95~20重量部をグラフト重合し、予め脱水乾燥されたグラフト共重合体(B)90~5重量部を連続的に添加して混合することを特徴とする耐衝撃性樹脂組成物の製造方法を提供するものである。

【0006】本発明で用いる共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)を構成する芳香族ビニル系単量体とは重合可能な二重結合を有する芳香族化合物であり、具体例として、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルトルエン、プロピルスチレン、ブチルスチレンおよびシクロヘキシルスチレンなどが挙げられる。これらの芳香族ビニル系単量体は、1種または2種以上の混合物で使用される。これら芳香族ビニル系単量体のうち、スチレンおよび α -メチルスチレンが特に好ましく用いられる。本発明で用いる共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)を構成するシアノ化ビニル系単量体とは、重合可能な二重結合をおよびシアノ基を有する化合物であり、具体例として、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどが挙げられる。これらのシアノ化ビニル系単量体は、1種または2種以上の混合物で使用される。これらシアノ化ビニル系単量体のうち、アクリロニトリルが特に好ましく用いられる。

【0007】本発明で用いる共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)を構成する(メタ)アクリル酸エステル系単量体の具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルなどが挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸エステル系単量体は、1種または2種以上の混合物で使用される。これら(メタ)アクリル酸エステル系単量体のうち、メタクリル酸メチルが特に好ましく用いられる。本発明で用いる共重合体(A)およびグラフト共重合体(B)を構成するその他のビニル系単量体とはたとえばN-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、メチル置換N-フェニルマレイミド、無水マレイン酸、アクリル酸、メタアクリル酸などが挙げられる。なかでもN-フェニルマレイミドが特に好ましく用いられる。

【0008】本発明で用いるグラフト共重合体(B)を構成するゴム状重合体とは、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン系ゴムなどであり、具体例としては、ポリブタジエン、ポリ(ブタジエン-スチレン)、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、ポリイソブレン、ポリ(ブタジエン-アクリル酸ブチル)、ポリ(ブタジエン-アクリル酸メチル)、ポリ(ブタジエン-メタクリル酸メチル)、ポリ(ブタジエン-アクリル酸エチル)、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-プロピレン-ジエンラバー、ポリ(エチレン-イソブレン)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル)、ポリ(エ

チレン-アクリル酸メチル)などが挙げられる。これらのゴム状重合体は、1種または2種以上の混合物で使用される。これらのゴム状重合体のうち、ポリブタジエン、ポリ(ブタジエン-スチレン)、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)、エチレン-プロピレンラバーが特に好ましく用いられる。

【0009】本発明で用いる共重合体(A)の好ましい例として、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体が挙げられ、なかでもスチレン-アクリロニトリル共重合体が特に用いられる。

【0010】本発明で用いるグラフト共重合体(B)の好ましい例として、ポリブタジエンのスチレングラフト重合体、ポリ(ブタジエン-スチレン)のスチレングラフト重合体、ポリブタジエンのスチレン-アクリロニトリルグラフト共重合体、ポリ(ブタジエン-スチレン)のスチレン-アクリロニトリルグラフト共重合体、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)のスチレン-アクリロニトリルグラフト共重合体、ポリブタジエンのスチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸メチルグラフト共重合体、ポリ(エチレン-プロピレン)のスチレン-アクリロニトリルグラフト共重合体などが挙げられる。なかでも特に共重合体(A)の各モノマーの使用割合は、得られる樹脂組成物の機械的強度、色調および成形性の観点から、芳香族ビニル系単量体20~100重量%、シアノ化ビニル系単量体0~60重量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体0~80重量%およびこれらと共に重合可能な他のビニル系単量体0~60重量%とする必要がある。好ましくは芳香族ビニル系単量体30~100重量%、シアノ化ビニル系単量体0~50重量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体0~70重量%およびこれらと共に重合可能な他のビニル系単量体0~50重量%であり、より好ましくは芳香族ビニル系単量体60~100重量%、シアノ化ビニル系単量体10~40重量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体0~60重量%およびこれらと共に重合可能な他のビニル系単量体0~40重量%である。

【0011】本発明の前半の工程、すなわち芳香族ビニル系単量体20~100重量%、シアノ化ビニル系単量体0~60重量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体0~80重量%およびこれらと共に重合可能な他のビニル系単量体0~60重量%からなる単量体混合物を連続塊状重合させる工程における連続塊状重合法に制限はなく、どのような連続塊状重合法も採用可能である。例えば、重合槽で重合した後、脱モノマー(脱気)する方法などが知られている。重合槽としては、各種の攪拌翼、たとえばパドル翼、ターピン翼、プロペラ翼、ブルマージ翼、多段翼、アンカー翼、マックスブレンド

翼、ダブルヘリカル翼、などを有する混合タイプの重合槽、または各種の塔式の反応器などが使用できる。さらにまた、多管反応器、ニーダー式反応器、二軸押出機などを重合反応器として使用することもできる（例えば、高分子製造プロセスのアセスマント10「耐衝撃性ポリスチレンのアセスマント」：高分子学会、1989年1月26日など）。これら重合槽類（反応器）は、1基（槽）または、2基（槽）以上で使用し、また必要に応じて2種類以上の反応器を組み合わせても使用できる。

【0012】これらの重合槽または反応器で重合した共重合体（A）の反応混合物は、通常、次に脱モノマー工程に供され、モノマその他の揮発成分が除去される。脱モノマーの方法としては、ペントを有する一軸または二軸の押出機で加熱下常圧または減圧でペント穴より揮発成分を除去する方法、遠心型などのプレートフィン型加熱器をドラムに内蔵する蒸発器で揮発成分を除去する方法、遠心型などの薄膜蒸発器で揮発成分を除去する方法、多管式熱交換器を用いて余熱、発泡して真空槽へフラッシュして揮発成分を除去する方法などがあり、いずれの方法も使用できるが、特にペントを有する一軸または二軸の押出機が好ましく用いられる。

【0013】共重合体（A）の連続塊状重合は、開始剤を使用せずに熱重合することも、開始剤を用いて開始剤重合することも、さらに熱重合と開始剤重合を併用することも可能である。開始剤としては、過酸化物またはアゾ系化合物などが用いられる。

【0014】過酸化物の具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシソプロピルカルボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキイド、t-ブチルパーオクテート、1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが挙げられる。なかでもクメンハイドロパーオキサイドおよび1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが特に好ましく用いられる。アゾ系化合物の具体例として、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（2,4ジメチルバレノニトリル）、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレノニトリル、2-シアノ-2-ブロビルアゾホルムアミド、1,1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カーボニトリル、アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル）、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート、1-t-ブチルアゾ-1-シアノシクロヘキサン、2-t-ブチルアゾ-2-シアノブタン、2-t-ブチルアゾ-2-シアノ-

4-メトキシ-4-メチルベンタンなどが挙げられる。これらの開始剤を使用する場合、1種または2種以上を併用して使用される。なかでも1,1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カーボニトリルが特に好ましく用いられる。

【0015】本発明で用いる共重合体（A）の重合度調節を目的として、メルカプタン、テルペンなどの連鎖移動剤を使用することも可能であり、その具体例として、n-オクチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン、テルビノレンなどが挙げられる。これらの連鎖移動剤を使用する場合、1種または2種以上を併用して使用される。なかでも特にn-オクチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンが好ましく用いられる。本発明で用いる共重合体（A）は連続塊状重合法で製造されるのであるが、少量（例えば20%以下）の溶媒を使用して重合することも可能であり、本発明の範囲に含まれる。

【0016】本発明で用いられるもう一方の構成成分であるグラフト共重合体（B）は、ゴム状重合体5~80重量部に、芳香族ビニル系単量体10~100重量%、シアン化ビニル系単量体0~50重量%、（メタ）アクリル酸エステル系単量体0~80重量%およびこれらと共に重合可能なその他のビニル系単量体0~60重量%からなる単量体混合物95~20重量部をグラフト重合反応させしめた共重合体であるが、全量がグラフトしている必要はない、通常はグラフトしていない共重合体との混合物として得られたものを使用する。グラフト共重合体（B）のグラフト率に制限はないが、好ましくは5~150%、より好ましくは10~100重量%のものが使用される。ここでいうグラフト率とは、次式で算出されるものである。

$$\text{グラフト率(重量\%)} = (\text{グラフト枝重量}/\text{ゴム状重合体重量}) \times 100$$

【0017】グラフト共重合体（B）中のゴム状重合体の割合は、得られる樹脂組成物の機械的強度、色調および成形性の観点から5~80重量部であり、より好ましくは20~70重量部である。グラフト共重合体（B）のゴム状重合体以外の各単量体の使用割合は、芳香族ビニル系単量体10~100重量%、シアン化ビニル系単量体0~50重量%、（メタ）アクリル酸エステル系単量体0~80重量%およびこれらと共に重合可能なその他のビニル系単量体0~60重量%であり、より好ましくは（1）芳香族ビニル系単量体60~100重量%、シアン化ビニル系単量体10~40重量%および（メタ）アクリル酸エステル系単量体0重量%、または（2）芳香族ビニル系単量体20~60重量%、シアン化ビニル系単量体0~30重量%および（メタ）アクリル酸エステル系単量体40~80重量%である。

【0018】グラフト共重合体（B）の製造方法には制限ないが、好ましくは乳化重合または塊状重合で製造され、さらに好ましくは乳化重合で製造される。通常乳化重合はゴム状重合体ラテックスの存在化に単量体混合物を乳化グラフト重合する。この乳化グラフト重合に用いられる乳化剤に特に制限はなく、各種の界面活性剤が使用できるが、カルボン酸塩型、硫酸エステル塩型、スルホン酸塩型などのアニオン系界面活性剤が特に好ましく使用される。このような乳化剤の具体例としては、カブリル酸塩、カブリノ酸塩、ラウリル酸塩、ミスチリン酸塩、バルミチン酸塩、ステアリン酸塩、オレイン酸塩、リノール酸塩、リノレン酸塩、ロジン酸塩、ベヘン酸塩、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、その他高級アルコール硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニールエーテルジスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩組合物、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンラウリル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩などが挙げられる。ここでいう塩とはアルカリ金属塩、アンモニウム塩などであり、アルカリ金属塩の具体例としてはカリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩、などが挙げられる。これらの乳化剤は、1種または2種以上を併用して使用される。また、これら乳化グラフト重合で使用可能な開始剤および連鎖移動剤としては、前記共重合体（A）の製造であげた開始剤および連鎖移動剤が挙げられ、開始剤はレドックス系でも使用される。

【0019】乳化グラフト重合で製造されたグラフト共重合体（B）は、次に凝固剤を添加してラテックスを凝固してグラフト共重合体（B）を回収する。凝固剤としては酸または水溶性塩が用いられ、その具体例として、硫酸、塩酸、リン酸、酢酸、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化バリウム、塩化アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムナトリウムなどが挙げられる。これらの凝固剤は1種または2種以上の混合物で使用される。凝固したグラフト共重合体（B）はあらかじめ脱水・乾燥して、溶融状態にある共重合体（A）に添加される。

【0020】また上述の通り、グラフト共重合体（B）は塊状重合法で製造することも可能である。塊状重合法で製造する場合は、脱モノマー機から出た溶融状態にあるグラフト共重合体（B）を直接共重合体（A）に添加することも可能であるし、また、予め単離したグラフト共重合体（B）を共重合体（A）に添加することも可能であるが、通常熱劣化防止および工程の連続化の点から脱モノマー機から出た溶融状態にあるグラフト共重合体（B）を直接添加することがより好ましい。

【0021】本発明では塊状重合プロセス中の溶融状態

にある共重合体（A）にグラフト共重合体（B）を連続的に添加した後、混合する必要があり、それによって初めて色調、耐衝撃性などの優れた樹脂組成物が得られる。またその際、溶融状態にある共重合体（A）10～95重量部にグラフト共重合体（B）を90～5重量部を連続的に添加する必要があり、より好ましくは共重合体（A）30～95重量部にグラフト共重合体（B）を70～5重量部を連続的に添加した後混合する。この際のグラフト共重合体（B）の添加は、共重合体（A）の塊状重合プロセスの脱モノマー工程中もしくは脱モノマー工程以降で残存モノマー量が10%以下、より好ましくは5%以下になった点で行うと、その後の脱モノマー操作中にゴム成分が熟履歴により劣化せず、本発明の特徴である色調、耐衝撃性などがさらに良好となるので好ましい。また本発明においては、共重合体（A）にグラフト共重合体（B）を連続的に添加した後の混合は、溶融混合することが耐衝撃性などの物性を十分に発現させるためにも好ましい。この溶融混合は添加混合時に行つてもあるいは混合物単離後、例えば溶融成形時に行つてもよい。

【0022】グラフト共重合体（B）の連続添加方法には特に制限はなく、任意の方法で添加することが可能である。通常、各種のフィーダー類、例えばベルト式フィーダー、スクリュー式フィーダー、単軸押出機、二軸押出機などが使用されるが、単軸押出機および二軸押出機が特に好ましく用いられる。これら連続添加装置は定量できるものが好ましい。また、連続添加装置は加熱装置を有していてグラフト共重合体（B）を半溶融もしくは溶融状態で添加すると混合状態が良くなり好ましい。この目的には加熱装置を有している押出機などを使用することができる。

【0023】本発明においては、さらに必要に応じてフェノール系、リン系、イオウ系などの各種の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤などの耐候剤、帯電防止剤、エチレンビスステアリルアミド、金属石ケンなどの滑剤、可塑剤、着色剤、充填剤、ガラス繊維、カーボン繊維などの補強材、難燃剤などを配合することも可能である。

【0024】
40 【実施例】以下実施例を挙げて本発明をさらに詳述するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本実施例で用いた%および部は各々重量%および重量部を示す。また、ペレットのY I 値はスガ試験機（株）製色差計を用いてイエローインデックス（Y I 値）を測定した。また、アイソット衝撃強度はASTM D 256、引張り強度はASTM 638にしたがって測定した。

【0025】参考例1（グラフト共重合体の製造法）
50 ポリブタジエンラテックス（ゴム粒子系0.3μm、ゲル含率85%）50部（固形分換算）、純水200部、

9

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.4部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.1部、硫酸第一鉄(0.01部)およびリン酸ナトリウム0.1部を反応容器に仕込み、窒素置換後65℃に温調し、攪拌下スチレン35部、アクリロニトリル15部およびn-ドデシルメルカプタン0.3部の混合物を4時間かけて連続滴下した。同時に並行してクメンハイドロバーオキサイド0.25部、乳化剤であるラウリン酸ナトリウム2.5部および純水25部の混合物を5時間かけて連続滴下し、滴下終了後さらに1時間保持して重合を終了させた。重合を終了したラテックスを1.5%硫酸で凝固し、次いでアルカリで中和、洗浄、遠心分離、乾燥して、パウダー上のグラフト共重合体(B-1)を調整した。得られたグラフト共重合体(B-1)をMEKで抽出して、グラフト率は45%であった。

【0026】参考例2～8(グラフト共重合体の製造法)

参考例1と同様にして、表3に示した各種ゴム上重合体の存在化にスチレンおよび他のビニルモノマーとの混合物を重合して表1に示した組成を有するグラフト共重合体(B-2～8)を製造した。なお表1中のPBDとは参考例1で使用したのと同じポリブタジエンゴム、SBRとはスチレン25%とブタジエン75%からなるスチレン/ブタジエン共重合体ゴム、NBRとはアクリロニトリル25%とブタジエン75%からなるアクリロニトリル/ブタジエン共重合体ゴム、EPDMとはヨウ素価2.3、ムーニー粘度60のエチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボネン三元共重合体ゴム(エチレン/プロピレン=68.5/31.5モル比)を表わす。

【0027】参考例9(グラフト共重合体の製造法)
ポリブタジエンゴムの使用量を50部から70部(固形分換算)に、スチレンの使用量を35部から21部に、アクリロニトリルの使用量を15部から9部に変更する以外参考例1と同様に重合操作をおこなってラテックスを得た。このラテックスの固形分25部にスチレン25部を加えてよく攪拌した後、硫酸マグネシウム0.8部を添加した。混合液を白色のポリマー/モノマー相(クラム)のみを取りだしスチレン29部、アクリロニトリル21部、n-ドデシルメルカプタン0.15部およびクメンハイドロバーオキサイド0.03部を加えて均一溶液(原料ドープ)とした。次に、この原料ドープをヘリカルリボン型攪拌翼を有し、上部に直結して凝縮器および静置分離器が設置され、分離器の下相からは水が重合系外に取り出され、上相からはモノマのみが抜き出されて重合槽に還流されるようになっているジャケットを有する重合槽へ連続的に仕込んだ。ドープの仕込み速度は連続重合が定常になった時に重合槽中のポリマー濃度が75%の重合反応混合物を連続的に抜き出し、ペント口を有する2軸押出機に供給し、180～240℃で真

空ペント口から残存モノマーを除去してグラフト共重合体(B-9)を得た。

【0028】参考例10(グラフト共重合体の製造法)
ジエンNF35A(旭化成(株)製固体ブタジエンゴム)10部をスチレン90部に溶解した後、連続塊状重合/脱モノマーしてゴム分15%のグラフト共重合体(B-10)を得た。

【0029】参考例11(グラフト共重合体の製造法)
ジエンNF35A10部をスチレン70%およびアクリロニトリル30%からなる単量体混合物90部に溶解した後、連続塊状重合/脱モノマーしてゴム分10%のグラフト共重合体(B-11)を得た。

【0030】実施例1
表1に示した仕様を有する2槽と予熱機、脱モノマー機および脱モノマー機の先端から1/3長のバレル部にタンデムに接続した、加熱装置を有する2軸押出機型フィーダーからなる連続式塊状重合装置を用い、スチレン70部、アクリロニトリル30部およびn-オクチルメルカプタン0.15部からなる単量体混合物を150kg/時で第1重合槽に連続的に供給し連続塊状重合させた。第1重合槽の重合率は58～61%の間であり、第2重合槽出のポリマーは、90～91%の間で制御して運転した。重合反応混合物は、単軸押出機型脱モノマー機により未反応の単量体をペント口より減圧蒸発回収し脱モノマー機の先端より1/3の所で見掛け上の重合率が99%以上に上昇したスチレン/アクリロニトリル共重合体に2軸押出機型フィーダーよりフェノール系の安定剤であるt-ブチルヒドロキシトルエン0.15kg/時およびリン系の安定剤であるトリ(ノニルフェニル)ホスファイト0.15kg/時と共に参考例1で製造したグラフト共重合体(B-1)を半溶融状態で65kg/時の速度で供給し、脱モノマー機でスチレン/アクリロニトリル共重合体と溶融混練した後、ストランド状に吐出させカッターによりスチレン系樹脂組成物ペレットを得た。得られたスチレン系樹脂組成物のYI値は表3に示したとおりであった。また、得られたスチレン系樹脂組成物の射出成形片を成形し、物性を測定した結果を表4に示した。表4からわかるとおり、本発明の方法により製造したスチレン系樹脂組成物は色調、物性とともに優れたものであった。

【0031】実施例2～11
加熱した2軸押出機型フィーダーより参考例2～11で製造したグラフト共重合体(B-2～11)を半溶融状態で表2に示した速度で供給する以外は実施例1と同様にスチレン/アクリロニトリルを連続塊状重合/脱モノマー機により未反応単量体を減圧蒸発回収および脱モノマー機でスチレン/アクリロニトリル共重合体とグラフト共重合体とを溶融混練した後、ストランド状に吐出させて、スチレン系樹脂組成物ペレットを得た。得られたスチレン系樹脂組成物のYI値および樹脂組成物を射出

11

成形して得られた試験片の物性測定結果を表4に示した。

【0032】実施例12

実施例1と同様の連続式塊状重合装置を用い、スチレン100部およびt-ブチルメルカプタン0.15部からなる単量体混合物を150kg/時の速度で第1重合槽に連続的に供給し、連続重合させた。第1重合槽出の重合率は67~70%であり、第2重合槽出の重合率は90~91%の間で制御して運転した。重合反応混合物は実施例1と同様に1軸押出機型予熱機で予熱された後、2軸押出機型脱モノマー機により未反応の単量体をペントロにより減圧蒸留回収し、脱モノマー機の先端より1/3の所で見掛け上の重合率が99%以上に上昇したスチレン重合体に加熱した2軸押出機型フィーダーよりt-ブチルヒドロキシトルエン0.15kg/時とともに参考例2で製造したグラフト共重合体(B-4)を半溶融状態で65kg/時の速度で供給し、脱モノマー機でスチレン重合体と溶融混練したあとストランド状に吐出しカッターによりスチレン系樹脂組成物ペレットを得た。得られたスチレン系樹脂組成物のYI値および樹脂組成物を射出成形して得られた試験片の物性測定結果を表4に示した。

【0033】実施例13

表2の仕様を有する1槽と予熱機、脱モノマー機および脱モノマー機の先端から1/3長のバレル部にタンデムに接続した加熱装置を有する2軸押出型フィーダーからなる連続式塊状重合装置を用い、スチレン67部、アクリロニトリル33部、n-オクチルメルカプタン0.18部およびt-ブチルバーオキサイド0.01部からなる単量体混合物を150kg/時の速度で重合槽に連続的に供給し、連続重合させた。重合槽出の重合率を74~76%の間で制御して運転した。重合反応混合物は単軸押出機型予熱機で予熱された後、2軸押出機型脱モノマー機により未反応の単量体をペントロにより減圧蒸留回収し、脱モノマー機の先端より1/3k所で見掛け上の重合率が99%以上に上昇したスチレン/アクリロニトリル共重合体に、フェノール系安定剤であるt-ブチルヒドロキシトルエン0.15kg/時およびリン系の安定剤であるトリ(ノニルフェニル)ホスファイト0.15kg/時とともに参考例6で製造したグラフト共重合体(B-6)を半溶融状態で65kg/時の速度で供給し、脱モノマー機でスチレン/アクリロニトリル共重合体と溶融混練した後にペレット化した。得られたスチレン系樹脂組成物ペレットのYI値および樹脂組成物を射出成形して得られた試験片の物性測定結果を表4に示した。

【0034】実施例14

実施例11と同様の連続式塊状重合装置を用い、スチレン49部、アクリロニトリル21部、N-フェニルマレイミド30部、トルエン10部およびn-オクチルメル

12

カプタン0.18部およびt-ブチルバーオキサイド0.01部からなる単量体/溶媒混合物を150kg/時の速度で重合槽に連続的に供給し、連続重合させた。重合槽出の重合率を74~76%の間で制御して運転した。重合反応混合物は単軸押出機型予熱機で予熱された後、2軸押出機型脱モノマー機により未反応モノマーおよびトルエンをペントロにより減圧蒸留回収し、脱モノマー機の先端より1/3の所で見掛け上の重合率が99%以上に上昇したスチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体にt-ブチルヒドロキシトルエン0.15kg/時およびトリ(ノニルフェニル)ホスファイト0.15kg/時とともに参考例1で製造したグラフト共重合体(B-1)を半溶融状態で65kg/時の速度で供給し、脱モノマー機でスチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体と溶融混練した後にペレット化した。得られたイミド系樹脂ペレットのYI値および樹脂組成物を射出成形して得られた試験片の物性測定結果を表4に示した。

【0035】比較例1

表1の仕様を有する重合槽2槽と予熱機および脱モノマー機からなる連続式塊状重合装置を用い、スチレン70部、アクリロニトリル30部およびn-オクチルメルカプタン0.18部からなる単量体混合物を150kg/時の速度で第1重合槽に連続的に供給し、連続重合させた。第1重合槽出の重合率は58~61%の間であり、第2重合槽出の重合率は90~91%の間で制御して運転した。重合反応混合物は2軸押出機型脱モノマー機により未反応モノマーをペントロにより減圧蒸留回収し、見掛けの重合率を99%以上にして、ストランド状に吐出してカッターによりペレット化した。得られたスチレン/アクリロニトリル共重合体ペレットと参考例1で製造したグラフト共重合体(B-1)を表4に示した割合でドライブレンドした後、溶融混練/押出しペレタイズしてスチレン系樹脂組成物ペレットを得た。得られたスチレン系樹脂組成物ペレットのYI値および樹脂組成物を射出成形して得られた試験片の特性測定結果を表4に示した。実施例と比べて明らかに本比較例で製造したスチレン系樹脂組成物は色調(ペレットYI)が劣るものであった。

【0036】比較例2

スチレン70部、アクリロニトリル30部およびt-ブチルヒドロキシトルエン0.18部からなる単量体混合物を懸濁重合で重合し、脱水・乾燥して得られたスチレン/アクリロニトリル共重合体ビーズと参考例1で製造したグラフト重合体(B-1)を表4に示した割合でドライブレンドした後、溶融混練/押出しペレタイズしてスチレン系樹脂組成物ペレットを得た。得られたスチレン系樹脂組成物ペレットのYI値および樹脂組成物を射出成形して得られた試験片の物性測定結果を表4に示した。

実施例と比べて明らかに本比較例で製造したスチレン系

樹脂組成物は色調（ペレットI）が劣るものであった。

【0037】比較例3

実施例1と同様の連続式塊状重合装置を用い、ステレン4.9部、アクリロニトリル2.1部、N-フェニルマレイミド3.0部、トルエン1.0部およびn-オクチルメルカブタン0.18部およびt-ブチルパーオキサイド0.01部からなる単量体／溶媒混合物を1.50kg／時の速度で重合槽に連続的に供給し、連続重合させた。重合槽出の重合率を7.4～7.6%の間で制御して運転した。重合反応混合物は単軸押出機型予熱機で予熱された後、2軸押出機型脱モノマー機により未反応モノマーおよびトルエンをペントロにより減圧蒸留回収し、見掛けの重合率を9.9%以上にして、ストランド状に吐出してカッターによりペレット化した。得られたステレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体ペレットと、参考例1で製造したグラフト共重合体（B-1）とを表4で示した割合でドライブレンドした後、溶融混練/押出しペレタイズしてイミド系樹脂組成物ペレットを得た。得られたステレン系樹脂組成物ペレットのTI値および樹脂組成物を射出成形して得られた試験片の物性測定結果を表4に示した。実施例と比べて明らかに本比較例で製造したイミド系樹脂組成物は色調（ペレットY

I）が劣るものであった。

【0038】比較例4

実施例1のグラフト共重合体（B-1）の供給量を5kg／時とした以外は実施例1と同様にしてステレン系樹脂組成物を得た。得られたステレン系樹脂組成物ペレットのYI値およびステレン系樹脂組成物を射出成形して得られた試験片の物性測定結果を表4に示した。実施例と比べて明らかに本比較例で製造したステレン系樹脂組成物はアイソット衝撃強度が劣るものであった。

【0039】比較例5

実施例1のステレンおよびアクリロニトリルの単量体混合物の供給量を9kg／時、グラフト共重合体（B-1）の供給量を9.2kg／時とした以外は実施例1と同様にしてステレン系樹脂組成物を得た。得られたステレン系樹脂組成物ペレットのYI値およびステレン系樹脂組成物を射出成形して得られた試験片の物性測定結果を表4に示した。実施例と比べて明らかに本比較例で製造したステレン系樹脂組成物は引張り強度が劣るものであった。

【0040】

【表1】

表1 重合装置の仕様

	第1重合槽	第2重合槽
搅拌型式	ヘリカルリボン翼を有する完全混合タイプ	多段式多孔板とかき取り翼を有する栓流タイプ
温度(℃)	115	上部 130 中部 155 下部 195
圧力 (kg/cm ²)	0.9	1.2
冷却装置	ジャケットおよび单量体蒸気の蒸発還流用コンデンサーを有する	

【表2】

表2 重合装置の仕様

搅拌型式	ヘリカルリボン翼を有する完全混合タイプ
温度(℃)	135
圧力 (kg/cm ²)	0.9
冷却装置	ジャケットおよび单量体蒸気の蒸発還流用コンデンサー

【表3】

表3 グラフト共重合体(8)

参考例	グラフト共重合体 N.O.	グラフト共重合体(8)					グラフト率 (重量%)
		ゴム状重合体 含有量	ステレン	アクリロニトリル	ビニル系单体 メタクリル酸メチル	N-フェニルマレイミド	
1	B-1	PBD	50	85	15		45
2	B-2	PBD	45	42	13		55
3	B-3	PBD	45	28	12	17	58
4	B-4	PBD	60	40			20
5	B-5	PBD	45	17	3	35	40
6	B-6	NBR	60	18	12		30
7	B-7	SBR	50	37	13		40
8	B-8	EPDM	40	45	15		45
9	B-9	PBD	23.8	85	21.7		60
10	B-10	PBD	10	90			80
11	B-11	PBD	10	63	27		90

[表4]

表4

	共重合体(A) 組成			供給量 kg/時	相数	グラフト共重合体 供給量 kg/時	混合方法	ペレット 率	機械的強度 アイソット衝撃強度 kg/cm ²	引張り強度 kg/cm ²
	ステレン	アクリロニトリル	N-フェニル マレイミド							
実施例1	70	30		135	B-1	65	共重合体(A)の 脱モノマー直後	22	25	400
実施例2	70	30		135	B-2	65	同上	21	23	430
実施例3	70	30		135	B-3	65	同上	25	15	450
実施例4	70	30		135	B-4	65	同上	20	12	450
実施例5	70	30		135	B-5	65	同上	21	20	420
実施例6	70	30		135	B-6	65	同上	24	15	450
実施例7	70	30		135	B-7	65	同上	22	19	410
実施例8	70	30		135	B-8	65	同上	23	14	430
実施例9	70	20		135	B-9	65	同上	19	11	450
実施例10	70	30		135	B-10	65	同上	17	8	460
実施例11	70	30		135	B-11	65	同上	18	10	450
実施例12	100			135	B-4	65	同上	20	15	440
実施例13	75	25		115	B-6	65	同上	21	20	410
実施例14	48	21	33	102	B-1	65	同上	22	17	440
比較例1	70	30		135	B-1	65	ドライブレンド	32	25	400
比較例2	70	30		135	B-1	65	ドライブレンド	38	25	410
比較例3	48	21	33	102	B-1	65	ドライブレンド	38	11	450
比較例4	70	30		135	B-1	5	共重合体(A)の 脱モノマー直後	20	9	580
比較例5	70	30		8	B-1	92	同上	38	45	100

【0041】

【発明の効果】本発明は、ゴム成分を含まない樹脂を連続塊状重合法で製造し、脱モノマー工程の後半、樹脂が溶融状態にある時点でのゴム成分を含有するグラフト共重合体を添加して混合することが特徴である。そのため、

実施例1～14で示したように色調と機械的強度に優れた樹脂組成物が得られる。また、本発明の製造方法によれば、排水処理を減少することが可能となり、さらには製造工程も少なく製造コストの低減が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 中川 啓次
千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内